

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182805

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月7日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

C 0 8 G 63/183  
63/78  
63/86

識別記号

F I

C 0 8 G 63/183  
63/78  
63/86

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平8-349557

(22) 出願日

平成8年(1996)12月27日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 平岡 章二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 稲垣 始

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 上木 弘美

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中嶋 重光

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【解決手段】 エチレングリコールとテレフタル酸からエステル工程、重縮合工程を経てポリエチレンテレフタレートを製造する方法において、ホスホノリン酸誘導体をジカルボン酸に対し、リン原子換算で0.005~0.2モル%と重縮合触媒アンチモン化合物の共存下に重縮合を行うことを特徴とするポリエチレンテレフタレートを製造方法。

【効果】 アセトアルデヒドの少ないポリエチレンテレフタレートが得られる。

ール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類の芳香族ジオールなどが挙げられる。

【0011】上記したテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールとを含む原料はエステル化される。具体的には、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールとを含むスラリーを調製する。このようなスラリーにはテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して、1.005~1.4モル、好ましくは1.01~1.3モルのエチレングリコールが含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0012】エステル化反応は少なくとも2個のエステル化反応基を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。

【0013】エステル化反応を行なう際の反応条件は、第1段目のエステル化反応の温度が通常240~270℃、好ましくは245~265℃であり、圧力が通常0.2~3kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.5~2kg/cm<sup>2</sup>G、であり、また最終段目のエステル化の反応温度が通常250~280℃、好ましくは255~275℃であり、圧力が通常0~1.5kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0~1.3kg/cm<sup>2</sup>Gである。

【0014】したがって、エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。たとえば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245~275℃、好ましくは250~270℃であり、圧力は通常0~2kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.2~1.5kg/cm<sup>2</sup>Gである。

【0015】これらのエステル化反応の反応率は、それぞれの段階においては、特に制限はないが、各段階のエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

【0016】このエステル化工程により、ジカルボン酸とジヒドロキシ化合物とのエステル化反応物として低次縮合物が得られ、例えば数平均分子量が500~5000程度の低次縮合物が得られる。このようなエステル化反応はテレフタル酸およびエチレングリコール以外の添加物を添加せずに実施することも可能であり、また後述する重縮合用の触媒の共存下に実施することも可能である。

【0017】上記の添加物として塩基性化合物を挙げる

ことができる。塩基性化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリ-nブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-nブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-nブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどが挙げられる。このような塩基性化合物の存在下に、例えばテレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させると、ジオキシエチレンテレフタレート成分単位の含有量の少ないポリエチレンテレフタレートを得ることができる。

【0018】上記のようなエステル化工程で得られた低次縮合物は、次いで重縮合(液相重縮合)工程に供給される。重縮合工程においては、重縮合触媒の存在下に、エステル化工程で得られた低次縮合物を、減圧下で得られるポリエチレンテレフタレートの融点以上の温度(通常250~280℃)に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応のジヒドロキシ化合物を反応系外に留去させながら行われる。

【0019】重縮合反応は、1段階で行ってもよく、複数段階に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が2段階で実施される場合には、第1段目の重縮合反応は、250~290℃、好ましくは260~280℃の温度で、また500~20torr、好ましくは200~30torrの圧力下で行われる。また、最終段の重縮合反応は、265~300℃、好ましくは270~295℃の温度で、10~0.1torr好ましくは5~0.5torrの圧力下で行われる。重縮合反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段目の1段前までの重縮合反応条件は上記1段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件である。

【0020】重縮合工程は重縮合触媒の存在下で実施する。本発明のポリエチレンテレフタレートに用いることのできる重縮合触媒としては、アンチモン化合物が望ましい。アンチモン化合物として具体的には、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモントリグリコレート、アンチモントリエトキシド、アンチモントリ-nブトキシドを挙げることができる。これらの中でも三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモントリグリコレートが好ましい。

【0021】重縮合反応では、重縮合触媒は、ジカルボン酸に対して、該重縮合触媒中の金属原子換算で、0.005~0.2mol%、好ましくは0.01~0.1mol%の量で存在することが望ましい。

【0022】このような重縮合触媒は、重縮合反応時に存在していればよく、重縮合触媒の添加はエステル化工程で行っても重縮合工程で行ってもよい。好ましくは、

確かめられる。

【0038】本発明の製造方法によってして得られたポリエチレンテレフタレートは275℃に加熱溶融して成形した段付角板に含まれるアセトアルデヒド含有量は10ppm以下であることが好ましく、8ppm以下であることがさらに好ましい。

【0039】

【発明の効果】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、上記のように重合触媒と特定のリン化合物が添加されており、この製造方法により得られたポリエチレンテレフタレートは、成形時に生成するアセトアルデヒドの量が少なく、しかも成形時にポリエチレンテレフタレートに含まれるアセトアルデヒドの総量が少ないため、内容物の味覚、臭覚に影響を与えにくい。従って、内容物の味覚、臭覚が重要視される用途、例えば飲料容器等の用途に好適である。

【0040】

【実施例】以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0041】尚、実施例におけるポリエチレンテレフタレートに含まれるアセトアルデヒド含有量の測定は、ポリエチレンテレフタレートペレット10gを20mlの蒸留水の入ったステンレス容器に入れ、160℃で2時間抽出処理を行った。この後容器を4℃に保った冷蔵庫で冷却し、しかる後にガスクロマトグラフィーで定法により測定した。角板中のアセトアルデヒド含有量の測定は、角板を予め2mm角程度に粉砕した後、抽出操作を行った。

【0042】

【実施例1】第1～第4の反応器が槽型であり、第5の反応器が二軸回転式の横型反応器からなる連続重縮合装置を用いて、以下の通り操作して連続重縮合を行ない、ポリエチレンテレフタレートを製造した。

【0043】予め、3750重量部の反応液が滞留されており、攪拌下25℃で窒素雰囲気下に1.7kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下に維持された第1反応器に、毎時テレフタル酸1394重量部、イソフタル酸43重量部、エチレングリコール645重量部および三酸化アンチモン0.46重量部を混合し調製されたスラリーを連続的に供給し、第1段目のエステル化反応を行なった。この第1段目のエステル化反応においては、203重量部の水と3重量部のエチレングリコールとの混合液が留去された。また、この第1段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が2.0時間になるように制御され、連続的に攪拌下260℃で0.8kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下に維持された第2反応器に導かれた。

【0044】この第2反応器においては、毎時ジエチルホスホノ酢酸エチル0.55重量部とエチレングリコール9重量部との均一溶液が連続的に供給されるとともに、毎時84重量部の水と7重量部のエチレングリコールとの混合液が連続的に留去されて、第2段目のエステル化反応

が継続された。また、この第2段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が2.0時間になるように制御され、連続的に攪拌下275℃で70mmHgの条件下に維持された第3段反応器に導かれた。

【0045】第3の反応器においては、毎時62重量部のエチレングリコールと6重量部の水との混合液が連続的に留去されて第1段目の重縮合反応が行なわれた。またこの第1段目の重縮合反応物は平均滞留時間が1.0時間となるようにに制御され、連続的に攪拌下280℃で5mmHgに維持された第4反応器に導かれた。

【0046】この第5反応器においては、毎時26重量部のエチレングリコールと3重量部の水との混合液が連続的に留去されて第2段目の重縮合反応が継続された。また、この第2段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が1.0時間になるように制御され、連続的に282～285℃で1.8～2.5mmHgの条件下に維持された横型二軸回転式反応槽である第5反応器に導かれた。この第5反応器においては、毎時12重量部のエチレングリコールと1重量部の水との混合液が連続的に留去されて第3段目の重縮合反応が継続された。また、この第3段目の重縮合反応物は、平均滞留時間が2.5時間となるように制御され連続的にポリエチレンテレフタレート抜き出し装置によって、反応器外にストランド状で抜き出され、水中に浸漬されて冷却された後、ストランドカッターによってチップ状に裁断された。

【0047】以上の液相重合によって得られたポリエチレンテレフタレートの $\alpha$ -クロロフェノール中で25℃で測定した固有粘度は0.62dl/gであり、またジエチレングリコール単位の含有量は0.95重量%であった。さらに、上記の液相重合によるポリエチレンテレフタレートを窒素雰囲気下約210℃で8時間固相重合を行なった。

【0048】このようにして得られたポリエチレンテレフタレートの $\alpha$ -クロロフェノール中で25℃で測定した固有粘度は0.79dl/gであり、密度は1.40g/cm<sup>3</sup>であり、また、そのジエチレングリコール単位の含有量は0.96重量%であり、アセトアルデヒド含有量は2.0ppmであった。また、該ポリエチレンテレフタレートを射出成形機(名機製作所製M-70A)で275℃において成形した段付角板状成型物のヘイズ(ASTM D1003の方法で測定)は4mm厚で3.5%、5mm厚で8.1%であった。275℃において成形した段付角板状成型物のアセトアルデヒド含有量は6.5ppmであった。

【0049】

【実施例2】実施例1において第1反応器に供給した三酸化アンチモンの代わりに第2反応器に酢酸アンチモンを毎時0.83重量部、ジエチルホスホノ酢酸エチルの代わりにジメチルホスホノ酢酸メチルを毎時0.34重量部を供給した以外は実施例1と同様の方法でポリエチレンテレフタレートを製造した。 $\alpha$ -クロロフェノール中で25℃で測定した固有粘度は0.61dl/gであり、またジエチレングリ

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 10-182805

(43) 【公開日】 平成 10 年 (1998) 7 月 7 日

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレートの製造方法

(61) 【国際特許分類第 6 版】

C08G 63/183

63/78

63/86

【F I】

C08G 63/183

63/78

63/86

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 O L

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 8-349567

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 12 月 27 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000005887

【氏名又は名称】 三井化学株式会社

【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 【発明者】

【氏名】 平岡 素二

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-182805

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1998 (1998) July 7 day

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08G 63/183

63/78

63/86

[FI]

C08G 63/183

63/78

63/86

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 8-349567

(22) [Application Date] 1996 (1996) December 27 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005887

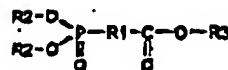
[Name] MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name] Hiraoka Shoji

【化1】



.....(1)

(式中R1は炭素数1~5のアルキレン基、アルキリデン基を、

R2は水素、および炭素数1~4のアルキル基を、

R3は水素、および炭素数1~4のアルキル基を示す)

【請求項2】 重合触媒がアンチモン化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項3】 (1) 式のリン化合物がジメチルホスホノ酢酸メチルもしくはジエチルホスホノ酢酸エチルであることを特徴とする請求項1に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【請求項4】 リン化合物をエチレングリコール溶液として反応系に供給することを特徴とする請求項1に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、ボトルをはじめフィルム、シート成形用に用いられるポリエチレンテレフタレートの製造方法に関し、さらに詳しくは、成形時にアセトアルデヒドが発生しにくいポリエチレンテレフタレートの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 ポリエチレンテレフタレートは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料等の飲料充填容器の素材として好適である。このようなポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールとをエステル化した後、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物等の重合触媒の存在下に液相重合し、ついで固相重合して得ることができる。そしてこのポリエチレンテレフタレートは射出成形機などの成形機に供給して中空成形体ブリーフォームを成形し、このブリーフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形して中空成形容器に成形され

[Chemical Formula 1]

..... (1)

(As for R1 in Formula carbon number 1 to 5 alkylene group and alkylidene group,

As for R2 hydrogen, and carbon number 1 to 4 alkyl group,

R3 shows hydrogen, and carbon number 1 to 4 alkyl group.)

[Claim2] Manufacturing method of polyethylene terephthalate which is stated in Claim 1 which designates that condensation catalyst is antimony compound as feature.

[Claim3] (1) Manufacturing method of polyethylene terephthalate which is stated in Claim 1 which designates that phosphorus compound of formula is dimethyl phosphomethyl acetate or ethyl diethylphosphonoacetate as feature.

[Claim4] Manufacturing method of polyethylene terephthalate which is stated in Claim 1 which designates that it supplies to reaction system with phosphorus compound as ethylene glycol solution as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological field of invention] As for this invention, further more details when forming regard manufacturing method of the polyethylene terephthalate which acetaldehyde is difficult to occur in regard to manufacturing method of polyethylene terephthalate which is used for film and one for sheet molding in addition to bottle.

[0002]

[Technological background of invention] Polyethylene terephthalate is superior in mechanical strength, heat resistance, transparency and the gas barrier property, it is ideal as material of juice, chilled beverage and carbonated beverage or other beverage filling container. terephthalic acid or esterification after doing ester-forming derivative and ethylene glycol, liquid phase condensation polymerization it does this kind of polyethylene terephthalate, under existing of antimony compound and germanium compound or other condensation catalyst, the solid phase condensation polymerization does next and can acquire. It is general and as for this polyethylene

【0007】

【発明の具体的説明】以下、本発明のポリエチレンテレフタレート製造方法について具体的に説明する。

【0008】本発明に係るポリエチレンテレフタレートの製造方法は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールとを原料として用いて行なわれるが、このポリエチレンテレフタレートには20モル%以下の他のジカルボン酸および/または他のグリコールが共重合されていてよい。

【0009】テレフタル酸以外の共重合に用いられるジカルボン酸としては、具体的には、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0010】エチレングリコール以外の共重合に用いられるグリコールとしては、具体的にはトリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類の芳香族ジオールなどが挙げられる。

【0011】上記したテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールとを含む原料はエステル化される。具体的には、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールとを含むスラリーを調製する。このようなスラリーにはテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して、1.005～1.4モル、好ましくは1.01～1.3モルのエチレングリコールが含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0012】エステル化反応は少なくとも2個のエステル化反応釜を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら実施される。

【0013】エステル化反応を行なう際の反応条件は、第1段目のエステル化反応の温度が通常240～270℃、好ましくは245～265℃であり、圧力が通常0.2～3kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.5～2kg/cm<sup>2</sup>Gであり、また最終段目のエステル化の反応温度が通常250～280℃、好ましくは255～275℃であり、圧力が通常0～1.5kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0～1.3kg/cm<sup>2</sup>Gである。

【0007】

[Concrete description of invention] You explain concretely below, concerning manufacturing method of polyethylene terephthalate of the this invention.

[0008] Manufacturing method of polyethylene terephthalate which relates to this invention is done terephthalic acid or as starting material using ester-forming derivative and ethyleneglycol, but other dicarboxylic acid and/or other glycol of 20 mole % or less to this polyethylene terephthalate may be copolymerized.

[0009] Concretely, you can list phthalic acid, isophthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid, biphenyl dicarboxylic acid, the diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid, decanedicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid and cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid etc as dicarboxylic acid which is used for copolymerization other than terephthalic acid.

[0010] You can list trimethylene glycol, propylene glycol, tetramethylene glycol, neopentyl glycol, hexamethylene glycol, the dodecamethylene glycol or other aliphatic glycol, cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol, bisphenol, hydroquinone and aromatic diol etc of the 2, 2-bis (4-β-hydroxyethoxy phenyl) propane concretely as glycol which is used for copolymerization other than ethyleneglycol.

[0011] Terephthalic acid which you inscribed or starting material which includes with the ester-forming derivative and ethyleneglycol is done esterification. Concretely, terephthalic acid or slurry which includes with ester-forming derivative and the ethyleneglycol is manufactured. terephthalic acid or vis-a-vis ester-forming derivative 1 mole, ethyleneglycol of 1.005 to 1.4 mole and preferably 1.01 to 1.3 moles is included in this kind of slurry. This slurry is supplied to continuous to esterification reaction step.

[0012] Esterification reaction while ethyleneglycol under condition which circulation is done the water which is formed with reaction with rectification column removing in the outside the system, making use of equipment which connects esterification reaction basis of at least two to linear array it is executed.

[0013] Case where esterification reaction is done as for reaction condition, temperature of the esterification reaction of first step is 240 to 270 °C and preferably 245 to 265 °C usually, pressure is usually 0.2 to 3 kg/cm<sup>2</sup>G and preferably 0.5 to 2 kg/cm<sup>2</sup>G, in addition reaction temperature of esterification of the last step is 250 to 280 °C and preferably 255 to 275

レオタレート'の融点以上の温度(通常250~280℃)に加熱することにより重合させる。この重合反応では、余反応のジヒドロキシ化合物を反応系外に除去させながら行われる。

【0019】重合反応は、1段階で行ってもよく、複数段階に分けて行ってもよい。例えば、重合反応が2段階で実施される場合には、第1段目の重合反応は、250~290℃、好ましくは260~280℃の温度で、また500~20torr、好ましくは200~30torrの圧力下で行われる。また、最終段の重合反応は、265~300℃、好ましくは270~295℃の温度で、10~0.1torr好ましくは5~0.5torrの圧力下で行われる。重合反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目の重合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段目の1段前までの重合反応条件は上記1段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件である。

【0020】重合工程は重合触媒の存在下で実施する。本発明のポリエチレンテレフタレートに用いることのできる重合触媒としては、アンチモン化合物が望ましい。アンチモン化合物として具体的には、三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモントリグリコレート、アンチモントリエトキシド、アンチモントリオブトキシドを挙げることができる。これらの中でも三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモントリグリコレートが好ましい。

【0021】重合反応では、重合触媒は、ジカルボン酸に対して、該重合触媒中の金属原子換算で、0.005~0.2モル%、好ましくは0.01~0.1モル%の量で存在することが望ましい。

【0022】このような重合触媒は、重合反応時に存在していればよく、重合触媒の添加はエステル化工程で行っても重合工程で行ってもよい。好ましくは、エステル化工程の終了直前に反応系に配合される。

【0023】本発明において重合触媒とともに添加するリン化合物としては一般式(1)で表される化合物が用いられる。

existing of condensation catalyst, condensation polymerization it does the lower condensate which is acquired with esterification step, by heating to temperature (usual 250 to 280 °C) of melting point or higher of polyethylene terephthalate which is acquired under vacuum. With this condensation polymerization, while removing unreacted dihydroxy compound outside reaction system, it is done.

[0019] It is possible to do condensation polymerization, with single step, dividing into the multiple steps, to do it is possible. for example condensation polymerization being 2-stage, when it is executed, condensation polymerization of the first step, with temperature of 250 to 290 °C and preferably 260 to 280 °C, in addition the 500 to 20 torr, is done desirably under pressure of 200 to 30 torr. In addition, condensation polymerization of final step, with temperature of 265 to 300 °C and the preferably 270 to 295 °C, is done under pressure of 10 to 0.1 torr preferably 5 to 0.5 torr. When condensation polymerization is executed with 2-stage, condensation polymerization condition of first step and the second step is respective above-mentioned range, when it executes with 3 steps or more, condensation polymerization condition to before single stage of last step is the condition with reaction condition of above-mentioned first step and reaction condition of the last step from second step.

[0020] It executes condensation polymerization step under existing of condensation catalyst. antimony compound is desirable as condensation catalyst which can use for polyethylene terephthalate of the this invention. Concretely, antimony trioxide, antimony tetraoxide, antimony pentoxide, antimony acetate, antimony tri glycolate, the antimony triethoxide and antimony tri- n-butoxide can be listed as antimony compound. antimony trioxide, antimony acetate and antimony tri glycolate are desirable even among these.

[0021] With condensation polymerization, as for condensation catalyst, with metal atom conversion in said condensation catalyst, it is desirable vis-a-vis dicarboxylic acid, to exist at quantity of 0.005 to 0.2 mole % and preferably 0.01 to 0.1 mole %.

[0022] If this kind of condensation catalyst should have existed at time of condensation polymerization, as for to add condensation catalyst even when doing with esterification step with condensation polymerization step is possible. Immediately before ending of preferably and esterification step it is combined in the reaction system.

[0023] Regarding to this invention, it can use compound which is displayed with the General Formula (1) with condensation catalyst as phosphorus compound which it adds.



【0029】上記のような重縮合工程で得られるポリエチレンテレフタレートは、固有粘度 $[\eta]$ は0.40～1.0 dl/g、好ましくは0.50～0.90 dl/gであることが望ましい。本明細書において、固有粘度は、ポリエチレンテレフタレート1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。この重縮合工程で得られるポリエチレンテレフタレートは、通常、溶融押出し成形されて粒状(チップ状)に成形される。

【0030】本発明では、この重縮合工程で得られるポリエチレンテレフタレートをさらに固相重縮合される。固相重縮合工程に供給される粒状ポリエチレンテレフタレートは、予め、固相重縮合を行なう場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行なった後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0031】このような予備結晶化工程は、粒状ポリエチレンテレフタレートを乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分から4時間加熱することによって行なってもよく、あるいは粒状ポリエチレンテレフタレートを水蒸気雰囲気あるいは水蒸気含有不活性ガス雰囲気下あるいは、水蒸気含有窒素雰囲気下で通常、120～200℃の温度に1分以上加熱することによって行なってもよい。

【0032】このような粒状ポリエチレンテレフタレートが供給される固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、重縮合温度が通常190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が通常1 kg/cm<sup>2</sup>～10 Torr、好ましくは常圧から100 Torrの条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で固相重縮合反応が実施される。これらの不活性ガスの中では窒素ガスが好ましい。このようにして得られた粒状ポリエチレンテレフタレートの固有粘度は、通常0.60～1.00 dl/gであり、好ましくは0.75～0.95 dl/gであることが望ましい。

【0033】上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエチレンテレフタレートに製造工程はバッチ式、半連続式のいずれでも行うことができる。

invention of this application, as for phosphorus compound, it is desirable to supply to reaction system as ethylene glycol solution.

[0029] As description above as for intrinsic viscosity  $[\eta]$  of polyethylene terephthalate which is acquired with condensation polymerization step it is desirable to be a 0.40 to 1.0 dl/g and preferably 0.50 to 0.90 dl/g. In this specification, inherent viscosity, thermal decomposition after doing cooling polyethylene terephthalate 1.2g in the o-chlorophenol 15 cc, is calculated from solution viscosity which was measured with the 25 °C. polyethylene terephthalate which is acquired with this condensation polymerization step, usually, the melt extrusion forming forms in particulate (chip).

[0030] With this invention, polyethylene terephthalate which is acquired with this condensation polymerization step furthermore solid phase condensation polymerization is done. Beforehand, heating to temperature which is lower than temperature when the solid phase condensation polymerization is done after doing preparatory crystallization, it is possible to supply the particulate polyethylene terephthalate which is supplied to solid phase condensation polymerization step, to solid phase condensation polymerization step.

[0031] It is possible to do this kind of preparatory crystallization process, particulate polyethylene terephthalate by with dry state usually, in temperature of 120 to 200 °C and preferably 130 to 180 °C 4 hours heating from 1 min, or particulate polyethylene terephthalate with water vapor atmosphere or under water vapor-containing inert gas atmosphere or under water vapor-containing air atmosphere usually, above 1 minute heating in temperature of the 120 to 200 °C to do it is possible.

[0032] Solid phase condensation polymerization step where this kind of particulate polyethylene terephthalate is supplied consists of single stage at least, condensation polymerization temperature is 190 to 230 °C and preferably 195 to 225 °C usually, pressure from the 1 kg/cm<sup>2</sup>G to 10 Torr and preferably ambient pressure under condition of 100 Torr, solid phase condensation polymerization is usually executed under nitrogen, argon and carbon dioxide gas or other inert gas atmosphere. In these inert gas nitrogen gas is desirable. It is desirable inherent viscosity of particulate polyethylene terephthalate which it acquires in this way to be 0.60 to 1.00 dl/g usually, to be preferably 0.75 to 0.95 dl/g.

[0033] As description above to do with whichever of batch type and semicontinuous system it is possible production step to polyethylene terephthalate which includes with esterification step and condensation polymerization step.



トに含まれるアセトアルデヒド含有量の測定は、ポリエチレンテレフタレートペレット10gを20mlの蒸留水の入ったステンレス容器に入れ、160℃で2時間抽出処理を行った。この後容器を4℃に保った冷蔵庫で冷却し、しかる後にガスクロマトグラフィーで定法により測定した。角板中のアセトアルデヒド含有量の測定は、角板を予め2mm角程度に粉砕した後、抽出操作を行った。

【0042】

【実施例1】第1～第4の反応器が槽型であり、第5の反応器が二軸回転式の横型反応器からなる連続重合装置を用いて、以下の通り操作して連続重合を行ない、ポリエチレンテレフタレートを製造した。

【0043】予め、3750重量部の反応液が滞留されており、攪拌下255℃で窒素雰囲気下に1.7kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下に維持された第1反応器に、毎時テレフタル酸1394重量部、イソフタル酸43重量部、エチレングリコール645重量部および三酸化アンチモン0.46重量部を混合し調製されたスラリーを連続的に供給し、第1段目のエステル化反応を行なった。この第1段目のエステル化反応においては、203重量部の水と3重量部のエチレングリコールとの混合液が留去された。また、この第1段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が2.0時間になるように制御され、連続的に攪拌下260℃で0.8kg/cm<sup>2</sup>Gの条件下に維持された第2反応器に送られた。

【0044】この第2反応器においては、毎時ジエチルホスホノ酢酸エチル0.55重量部とエチレングリコール9重量部との均一溶液が連続的に供給されるとともに、毎時84重量部の水と7重量部のエチレングリコールとの混合液が連続的に留去されて、第2段目のエステル化反応が継続された。また、この第2段目のエステル化反応物は、平均滞留時間が2.0時間になるように制御され、連続的に攪拌下275℃で70mmHgの条件下に維持された第3段反応器に送られた。

【0045】第3の反応器においては、毎時62重量部のエチレングリコールと6重量部の水との混合物が連続的に留去されて第1段目の重合反応が行なわれた。またこの第1段目の重合反応物は平均滞留時間が1.0時間となるように制御され、連続的に攪拌下280℃で6mmHgに維持された第4反応器に

inserted measurement of acetaldehyde content which is included in polyethylene terephthalate in Working Example, in stainless steel container where distilled water of the 20 ml enters, did 2 hours extraction with 160 °C. It cooled with refrigerator which maintains container after this at the 4 °C, after that it measured with gas chromatography due to the fixed method. Measurement of acetaldehyde content in rectangular plate after pulverizing rectangular plate beforehand in 2 mm square extent, did extraction operation.

[0042]

[Working Example 1] Reactor of 1st to 4th is tank type, as follows of operating making use of continuous condensation polymerization equipment where reactor of 5th consists of the horizontal type reactor of twin screw rotary type, it did continuous condensation polymerization, produced polyethylene terephthalate.

[0043] Beforehand, each hour terephthalic acid 1394 parts by weight, isophthalic acid 43 parts by weight, ethyleneglycol 645 parts by weight and antimony trioxide 0.46 parts by weight were mixed to first reactor where reaction mixture of 3750 parts by weight is done, residence under agitating is maintained under condition of 1.7 kg/cm<sup>2</sup>G under nitrogen atmosphere with 255 °C, and slurry which is manufactured was supplied to the continuous esterification reaction of first step was done. Regarding esterification reaction of this first step, mixed solution of water of 203 parts by weight and ethyleneglycol of 3 parts by weight was removed. In addition, esterification reaction product of this first step was controlled, in order for the average residence time to become 2.0 hour, was led to second reactor which in continuous under agitating is maintained under condition of 0.8 kg/cm<sup>2</sup>G with the 260 °C.

[0044] Regarding this second reactor, as homogeneous solution of each hour ethyl diethylphosphonoacetate 0.55 parts by weight and ethyleneglycol 9 parts by weight is supplied to continuous, mixed solution of water of each hour 84 parts by weight and the ethyleneglycol of 7 parts by weight being removed by continuous esterification reaction of second step continued. In addition, esterification reaction product of this second step was controlled, in order for the average residence time to become 2.0 hour, was led to third step reactor which in continuous under agitating is maintained under condition of 70 mmHg with the 275 °C.

[0045] Regarding reactor of 3rd, blend of ethyleneglycol of each hour 62 parts by weight and water of 6 parts by weight being removed by continuous condensation polymerization of the first step was done. In addition condensation polymer of this first step was controlled, in order for the average residence time

であり、またジエチレングリコール単位の含有量は0.95重量%であった。さらに、上記の液相重合によるポリエチレンテレフタレートを含む固相重合によるポリエチレンテレフタレートを窒素雰囲気下約210℃で9時間固相重合を行なった。このようにして得られたポリエチレンテレフタレートの $\alpha$ -クロロフェノール中25℃で測定した固有粘度は0.82 dl/gであり、密度は1.40 g/cm<sup>3</sup>であり、また、そのジエチレングリコール単位の含有量は0.96重量%であり、アセトアルデヒド含有量は1.7 ppmであった。また、該ポリエチレンテレフタレートを射出成形機(名機製作所製M-70A)で275℃において成形した段付角板状成型物のヘイズは4mm厚で3.2%、5mm厚で7.5%であった。275℃において成形した段付角板状成型物のアセトアルデヒド含有量は6.0 ppmであった。

## 【0050】

【実施例3】実施例1において、第2反応器に酢酸アンチモン、ジメチルホスホノ酢酸メチルの他に、酢酸コバルト4水和物を毎時0.17重量部添加した以外は実施例1と同様の方法でポリエチレンテレフタレートを製造した。得られたポリエチレンテレフタレート(液相重合品)の $\alpha$ -クロロフェノール中25℃で測定した固有粘度は、0.68 dl/gであり、ジエチレングリコール単位の含有量は、1.08重量%であった。固相重合したポリエチレンテレフタレートの $\alpha$ -クロロフェノール中25℃で測定した固有粘度は、0.90 dl/gであり、密度は1.40 g/cm<sup>3</sup>であり、ジエチレングリコール単位の含有量は、1.15重量%であり、アセトアルデヒド含有量は1.8 ppmであった。また、実施例1と同様の方法で段付角板に成形して、この段付角板のヘイズを測定したところ、4mm厚で3.9%、5mm厚で8.9%、アセトアルデヒド含有量は7.5 ppmであった。

## 【0051】

【比較例1】実施例2において第2反応器に供給されるジメチルホスホノ酢酸メチルの代わりに85%リン酸を毎時0.13重量部供給した以外は、実施例2と同様の方法でポリエチレンテレフタレートを製造した。得られたポリエチレンテレフタレート(液相重合品)の $\alpha$ -クロロフェノール中25℃で測定した固有粘度は、0.61 dl/gであり、ジエチレングリコール単位の含有量は0.98重量%であった。固相重合したポリエチレンテレフタレートの $\alpha$ -クロロフェノール中25℃で測定した固有粘度は、0.81 dl/gであり、密度は1.40 g/cm<sup>3</sup>であり、ジエチレングリコール単位の含有量は1.00重量%であり、アセトアルデヒド

method which is similar to Working Example 1, inherent viscosity which in  $\alpha$ -chlorophenol was measured with 25 °C was the 0.61 dl/g, in addition content of diethylene glycol unit was 0.95 weight %. Furthermore, polyethylene terephthalate due to above-mentioned liquid phase polymerization 9 hours solid phase polymerization was done with approximately 210 °C under nitrogen atmosphere, inherent viscosity which with 25 °C in  $\alpha$ -chlorophenol of polyethylene terephthalate which it acquires in this way was measured was 0.82 dl/g, density was the 1.40 g/cm<sup>3</sup>, in addition, content of diethylene glycol unit was 0.96 weight %, acetaldehyde content was 1.7 ppm. In addition, said polyethylene terephthalate with injection molding machine (Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) make M-70A) haze of stepped rectangular plate shape molded article which formed in 275 °C with 4 mm thickness was 7.5% with 3.2% and the 5 mm thickness, acetaldehyde content of stepped rectangular plate shape molded article which formed in 275 °C was 6.0 ppm.

## 【0050】

[Working Example 3] In Working Example 1, in second reactor to other than antimony acetate and dimethyl phosphono methyl acetate, the each hour 0.17 parts by weight other than adding cobalt acetate tetrahydrate, polyethylene terephthalate was produced with the method which is similar to Working Example 1, inherent viscosity which with 25 °C in  $\alpha$ -chlorophenol of polyethylene terephthalate (liquid phase polymerization product) which is acquired was measured was 0.68 dl/g, content of diethylene glycol unit was 1.08 weight %, inherent viscosity which with 25 °C in  $\alpha$ -chlorophenol of polyethylene terephthalate which the solid phase polymerization is done was measured was 0.90 dl/g, density was 1.40 g/cm<sup>3</sup>, the content of diethylene glycol unit was 1.15 weight %, acetaldehyde content was 1.8 ppm. In addition, with method which is similar to Working Example 1 forming in the stepped rectangular plate, when it measured haze of this stepped rectangular plate, with 4 mm thickness the 6.9% and acetaldehyde content were 7.5 ppm with 3.9% and 5 mm thickness.

## 【0051】

[Comparative Example 1] In place of dimethyl phosphono methyl acetate which is supplied to second reactor in Working Example 2 the each hour 0.13 parts by weight other than supplying 85% phosphoric acid, polyethylene terephthalate was produced with the method which is similar to Working Example 2, polyethylene terephthalate liquid phase polymerization product which is acquired inherent viscosity which was measured with 25 °C in  $\alpha$ -chlorophenol was 0.61 dl/g, content of diethylene glycol unit was the 0.98 weight %, inherent viscosity which with 25 °C in  $\alpha$ -chlorophenol of polyethylene

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 9 - 3 1 6 1 8 4

(43) 【公開日】 平成 9 年 (1997) 12 月 9 日

(54) 【発明の名称】 改質ポリエステル製造方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08G 63/688 NNK

63/78 NMR

D01F 1/10

6/84 305

6/92 301

【FI】

C08G 63/688 NNK

63/78 NMR

D01F 1/10

6/84 305 C

6/92 301 K

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 2

【出願形態】 OL

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 8 - 1 3 4 5 4 4

(22) 【出願日】 平成 8 年 (1996) 5 月 29 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000000033

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hci 9 - 31 6184

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) December 9 day

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF IMPROVED POLYESTER

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08G 63/688 NNK

63/78 nmr

D01F 1/10

6/84 305

6/92 301

[FI]

C08G 63/688 NNK

63/78 nmr

D01F 1/10

6/84 305 C

6/92 301 K

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 2

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hci 8 - 13 4544

(22) [Application Date] 1996 (1996) May 29 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000000033

